

3/7/5
DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000613519

WPI Acc No: 68-45084P/196800

Poly-(omega-aminocarboxylic acids) are stabilised against heat and light by addition of copper or copper compounds, e.g. oxide, chloride, bromide, iodide, borat

Patent Assignee: SOCIETE DE LA VISCOSE SUISSE (SVIS)

Number of Countries: 007 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

BE 666137	A					
-----------	---	--	--	--	--	--

FR 1457380	A					196800 B
------------	---	--	--	--	--	----------

GB 1060710	A					196801
------------	---	--	--	--	--	--------

JP 68006238	B					196801
-------------	---	--	--	--	--	--------

US 3629188	A	19711221				196801
------------	---	----------	--	--	--	--------

CA 939847	A	19740108				197204
-----------	---	----------	--	--	--	--------

DE 1645286	A	19720323				197403
------------	---	----------	--	--	--	--------

						198539
--	--	--	--	--	--	--------

Priority Applications (No Type Date): CH 649270 A 19640715

Abstract (Basic): BE 666137 A

Poly-(omega-aminocarboxylic acids) are stabilised against heat and light by addition of copper or copper compounds, e.g. oxide, chloride, bromide, iodide, borate, phosphate or acetate, and iodohydr amount of copp er being 20-100 ppm of polymer and amount of iodine 50-250 ppm. Typical polymer is poly-caprolactam. Compositions may be formed into fibres, filaments and textile threads.

Derwent Class: A23; E16; E32

International Patent Class (Additional): C08G-020/02

26 C 3
(25 H 62)
(25 H 05)
(26 D 5)

特 許 公 報

特許出願公告
昭43-6238
公告 昭43.3.7
(全5頁)

ポリアミド組成物の安定化法

特 願 昭 40-42395
出 願 日 昭 40.7.15
優先権主張 1964.7.15 (スイス国)
9270/64
発 明 者 アレックス・クリーガー
スイス国ルツエルネ・エンメン
ルツケ・ハルデンシュトラッセ
31
出 願 人 ソシエテ・ド・ラ・ビスコース
スイス
スイス国ルツエルネ・エンメン
ルツケ
代 表 者 ジョセフ・ヒューウィラー
同 ハインツ・ゴエツ
代 理 人 弁理士 浅村成久 外3名

発明の詳細な説明

本発明は安定化された(すなわち熱および光の退化効果に対し抵抗性があたえられた)合成ポリ(ω-アミノカルボン酸)組成物およびこのような組成物から製造された製品とくに織物フィラメント、繊維および糸に関するものである。

合成ポリアミドが熱および光のために機械的性質が退化することは知られている。このようなポリアミドがある時間高温にあるいは照射とくに紫外線をふくむ照射に暴露されるともろくなり引張強さが可なり減少する。機械的退化に平行してポリアミドはその平均分子量の減少を示す粘度の低下を示すのである。ポリアミドから製造された成形製品とくに織物フィラメントおよび糸はすぐれた機械的性質のため広く使用されるので、これらの製品が熱—および光—に対し敏感なことは大なる欠点であつて、このため高温あるいは光に暴露後もその強さを保持できる合成ポリアミドを製造するため多くの努力が払われたのである。

ポリアミドの安定剤としてとくに銅およびあるいは銅化合物およびこれらの他の化合物との混合物をふくむいろいろの物質が提案された。ドイツ特許明細書第883644号は銅、銅化合物およ

び銅塩の使用を記載しており英国特許第

652947号明細書は脂肪酸の銅塩およびペーターゲットンを記載しており、米国特許明細書第2705227号は銅、アルカリ—金属ハロゲン化物、とくに臭化物およびヨウ化物、およびアルカリ—金属リン酸塩との混合物を提案している。しかしながらスイス特許明細書第364116号は銅塩および無機ハロゲン化物は融和性がなく沈殿を形成する傾向のあることを指示して、銅塩と有機塩基の臭化物およびヨウ化物との混合物の使用を暗示している。英国特許明細書第864701号は銅塩、有機塩基のハロゲン化物およびオキシ亜リン酸の使用を明らかにしており、英国特許明細書第908647号は第1銅イオンの原子価状態を維持する能力があるといわれるヨウ化カリウムの少量を任意に加えた第1ヨウ化銅を安定剤として提案している。他の提案は英国特許明細書第922706号であつて、これはハロゲン—置換有機酸あるいはハロゲン化銅のアミンとの錯塩の使用を暗示している。

しかしながら銅塩を安定剤として使用するときの大きな欠点は黄色から赤色にポリアミドが着色することであつて、これは無色あるいは白色の織物繊維を製造するときとくに望ましくないのである。他の困難は英国特許明細書第924629号に詳細に記載されている。銅はポリアミドから分離して沈殿する傾向があり、これが紡止フィルターを封鎖し紡止工程を妨害する。銅のこのような沈殿の他の結果は、ポリアミドの銅含有量が減少し従つて安定効果が減少することである。ポリアミドの着色および銅の沈殿はヨウ化物の添加により抑制されることは知られているが、英国特許明細書第924629号によるとヨウ化物は他の面倒の原因すなわち融解ポリアミド小斑点の形成を紡織突起の表面にもたらしこれがまた紡織工程を妨害するのである。これらの困難を解決するためこの英国特許明細書は銅および元素ヨウ素の使用を提案しているが、元素ヨウ素の大量の使用はいくらか面倒であり特別の安全注意が要求されるのである。

英国特許明細書第924629号は少なくともヨウ素の1個このましくは5個の原子が銅のおのの原子につき存在すべきであつて、上記明細

素に従つてヨウ素をふくむ塩あるいは酸が使用されるとき同様の割合が必要なようだと記載されている。しかしながらこのような物質を使用すると他の困難が発生する：ヨウ素をふくむ塩あるいは酸は電解質であつて、上記の割合で使用されるとポリアミド中の顔料を凝固させる好ましくない結果となり、その固有の分散を防止するのである。このことはたとえば二酸化チタンを顔料として使用するツヤ消しポリアミド繊維が製造されるときとくに面倒なのである。

銅およびヨウ化物を使用するとき発生するいろいろの困難は濃縮された形で安定剤を含有するポリアミド組成物を製造する場合増加する。このような濃縮物は連続的ポリ縮合工程において必要であり、この場合通例、大量の基礎的な安定化されないポリアミドが、安定剤、顔料、染料および光漂白剤などのようなのぞまれる添加剤をふくむ濃縮物の要求される型の少量と混合される。濃縮物と基礎的ポリアミドは通例1対10および1対20のあいだの割合で混合されるが、ときどきは1対100の割合が要求される。濃縮物は、最終製品中に望まれる添加物の量のたとえば10、20あるいは100倍をふくまなければならない。銅塩のみが安定剤として使用されるときは、このような方法は常に最終製品にのぞましくないピンクから紫色の変色が生ずる、そしてこのような変色がヨウ化物たとえばヨウ化カリウムの充分な量の添加で抑制されるとポリアミド中の二酸化チタンを分散しツヤ消し製品を得ることができないのである。

上記のような欠点を減少あるいは解消するために、ポリアミド中に銅塩およびヨウ素核置換芳香族炭化水素を添加することが特公昭38-16770号公報に提案されている。この安定化技術によればポリアミドの紡糸に先立ち、トリ、テトラおよびヘキサヨードベンゼン、ヨード安息香酸、ヨードフタル酸、デトラヨードフタル酸およびヨードナフタリンのごとくヨウ素原子によつて直接核が置換されている芳香族炭化水素が銅塩と共に添加するもので、さらにフェニル- β -ナフチルアミン、N・N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のごとき含窒素芳香族老化防止剤を併用すると一層安定化効果（特に光に対する）が向上することが教示されている。

本発明の方法によるとポリ（ ω -アミノカルボン酸）組成物は、通常その製造中に重合体形成単量体のポリ縮合中にあるいはそのまえにヨウ素

一置換脂肪族または脂環族炭化水素および銅あるいは銅化合物のいずれかより成る安定剤をポリ（ ω -アミノカルボン酸）に加えることにより製造される。ヨウ素一置換脂肪族または脂環族炭化水素は単独で使用されたときは安定効果をもたないことは注目されるべきである。

元素銅、あるいは他のいずれかの適切な無機あるいは有機化合物、たとえば酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、リン酸塩あるいは酢酸塩が使用されることができる。ヨウ素一置換炭化水素は脂肪族、脂環式あるいは芳香族型であることができる。そして1原子価あるいは多原子価ヨウ素化合物であることができ、ヨウ素のほか他の元素たとえばヨウ素以外のハロゲンをふくむこともできる。ヨウ化-シクロペンタンおよびヨウ化-ベンゼンは非常に好ましい、しかしのぞましい物質は容易に使用され取扱いの便利なヨードホルムである。重合体組成物を直接使用できるようにするため、安定剤は好ましくはポリ（ ω -アミノカルボン酸）100万部に対し銅の重量で20部と100部のあいだに相当する量およびヨウ素の重量で50部と250部のあいだに相当する量を使用される。しかしながら基礎的な安定化されないポリアミドと混合される濃縮物に対しては、使用される安定剤の量は計画された混合割合に従つて、ポリ（ ω -アミノカルボン酸）の100万部に付き、銅の重量で100部と5000部のあいだに相当する量およびヨウ素の重量で250部と20000部のあいだに相当する量であることができる。

顔料化された濃縮物たとえば、二酸化チタンをツヤ消し剤として使用しうる濃縮物を製造することがのぞまれるときは、顔料の凝固を防止するため、水溶液中ではほとんど解離しないかあるいは全然解離しない銅化合物を使用することがのぞましい。

直接使用および濃縮物の両方のための重合体組成物を製造するときは安定剤は少なくとも銅のおのの原子に対しヨウ素の1原子が存在する量で使用されるべきである。のぞまれるならば、他の公知の安定剤たとえば、フェノール性酸化防止剤あるいはリン・オキシ酸が加えられることができる。

直接使用のためのポリ（ ω -アミノカルボン酸）組成物は実質的に無色な形あるいは、適当な顔料を使用して、多少純白に製造されることができる。これらは銅のみを使用して得られる防護にかなりまさる熱および光に対する抵抗性をもっている。

ポリ(ω-アミノカルボン酸)組成物が製造され加工される場合ポリ縮合装置あるいは紡糸フィルター中に意味のある程度の沈殿は生じないそして紡績突起に融解ポリアミドの小斑点が意味ある程形成されることはない。

直接使用のための重合体中に混入された安定剤の量の10から100倍をふくんでいる上記安定化濃縮物は通例着色している、しかしこの色は濃縮物が安定化されない基礎的な重合体の要求された量と混合されると消失する、そして混合物から実質的に無色のあるいは白色の繊維および他の製品が製造されることができる。また濃縮物が製造されるとき銅の意味のある程度の沈殿はなく二酸化チタンを加えることにより問題なくツヤ消されることができる。

すでに示されたように安定剤は通常ポリ(ω-アミノカルボン酸)の中にその製造中にポリ縮合中にあるいはそのまゝに混入される。たとえばポリカプロラクタムのための適当な方法は次の通りである：カプロラクタムがほぼ90℃で融解され、そして銅およびヨウ素化合物および他の添加物たとえば二酸化チタンを含む水の重量ではば1%がかきまぜながら混入される。直接使用のための重合体を製造するときは鎖終結剤として安息香酸の重量で0.1%が加えられる、しかし重合体濃縮物をつくるときはこの必要はない。混合物は窒素の下でオートクレーブ中で250℃において2時間加熱される。次に圧力が10分間以上で解放され、ポリ縮合が同じ温度において4時間継続される。重合体は通例のように押し出され、単量体を押し出すため70℃で水で24時間洗浄され最後に減圧下に70℃で3日間乾燥される。

本発明は次の実施例により説明される、この実施例において、安定剤の混合およびポリ縮合方法は上記の通りである。紡糸された糸の色は視覚で観察された。“還元粘度”(“reduced viscosity”)($\eta_{0.2}$)は次の式で計算された：

$$(\eta)_{0.2} = \frac{\ln \eta_{rel}}{0.2}$$

上式において相対粘度 η 相対は94%硫酸の100 cc中にポリカプロラクタム0.2 gをふくんでいる溶液中で20℃の温度において測定される。引張強さはデニールについてのgで表わされ通常の方法で測定された、そして照射試験はアトラス エレクトロリック デバイス カンパニー、シカゴ、111、米国、により製造されたアトラス フェ

デオ メーター、FDA-R型を使用して、ホウ エス バブリッシング カンパニー、ニューヨーク、により、1957年発表され“テクニカル マニュアル オブ ザ アメリカン アソシエーション オブ テキスタイル アンド カラリスト”、(Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colourists)中に記載された方法により実施された。実施例は現在においてもつとも重要なポリ(ω-アミノカルボン酸)であるポリカプロラクタムについて記載されているが、本発明は他のポリ(ω-アミノカルボン酸)、たとえばポリ(ω-アミノウンデカノイック アシッド)にも応用できる。

実施例 1

6個のポリカプロラクタム組成物が上記の方法でのおおののカプロラクタム5 kgから製造された、ただし添加物は下記のように異なっていた。(“部Cu”はポリカプロラクタム100万部につき銅の重量による部を表わし“部I”はポリカプロラクタム100万部につきヨウ素の重量による部を表わす)。組成物1は安定剤を含有せず；組成物2はヨードホルム(=96部I)の0.50 gを含有する；組成物3は酢酸銅(=48部Cu)の0.76 gを含有する；組成物4は酢酸銅(=48部Cu)の0.76 g、ヨードホルム(=96部I)の0.5 gおよび二酸化チタン15 g(0.3%)を含有する；組成物5は酢酸銅(=48部Cu)の0.76 g、ヨードシクロペンタン(=96部I)の0.74 gおよび二酸化チタン(=0.3%)の15 gを含有する；そして組成物6は酢酸銅(=48部Cu)の0.76 g、ヨードベンゼン(=96部I)の0.77 gおよび二酸化チタン(=0.3%)の15 gを含有する。

おのおのの糸が70デニール(=8デックス)の全量をもっておりそして23のフィラメントより成る糸がおのおのの組成物から融解紡糸されそして冷時引き出された。おのおのの糸が(a)処理されないで色、還元粘度および引張強さについて、(b)177℃で空気中において8時間加熱された後還元粘度および引張り強さについて、(c)フェデオメーター中で220時間照射された後引張強さについて、試験される。おのおのの糸について(a)、(b)、(c)に関して10回の試験が行われこれらの結果の平均が表Iに示される、表において(a)は処理されない糸の色、還元粘度および引張強さであり、(b)は加熱された糸の粘度および強さの変化であつ

て処理されない糸の粘度および糸のパーセンテージの変化で処理されない糸のパーセンテージとし
ジとして表わされるそして(c)は照射された糸の強さで表わされる。

表

I

使用された安定剤	(a) 処理されない糸			(b) 177℃で8時間加熱された糸		(c) フェデオメーター中で220時間照射された糸
	色	還元粘度	引張強さ	処理されない糸に対する変化		処理されない糸に対する変化
		$\frac{I_{n-1} - I_{n-2}}{0.2}$	g/デニール	還元粘度	引張強さ	引張強さ
1 — — —	無色	1.14	5.2	-57%	-53%	-47%
2 ヨードホルム	無色	1.16	6.0	-53%	-49%	-47%
3 酢酸銅	黄味	1.22	5.5	-10%	-13%	-26%
4 酢酸銅+ヨードホルム	白	1.03	4.9	+2%	+2%	-16%
5 酢酸銅+ヨードシクロペンタン	白	1.20	5.8	+2%	-2%	-17%
6 酢酸銅+ヨードベンゼン	白	1.23	5.2	±0%	-1%	-16%

実施例 2

6個の“濃縮物”ポリカプロラクタム組成物が上記のようにしておのおののカプロラクタムの5kgから製造された、しかし添加物に関しては下記に示されるように異なっていた。(“部Cu”および“部I”は実施例1におけるのと同じ意味をもっている)。組成物7は酢酸銅(=480部Cu)の7.55gを含有し；組成物8はヨウ化銅(=480部Cuおよび960部I)の7.20gおよび二酸化チタン(=3.0%)の150gを含有し；組成物9はヨウ化銅7.20g、ヨードホルムの5.40g(=480部Cuおよび2000部I)および二酸化チタン(=3.0%)の150gを含有し；組成物10は酢酸銅の7.55gおよびヨードシクロペンタンの7.40g(=400部Cuおよび960部I)を含有し；11は酢酸銅の7.55gおよびヨードベンゼンの7.70g(=480部Cuおよび960部I)を含有し；そし

て組成物12はヨウ化銅の7.2g、ヨードホルムの5.4g(=4800部Cuおよび20000部I)、および二酸化チタン(=3.0%)の150gを含有する。組成物7は赤色であり8から12は黄色ないしカッ色である。

濃縮物組成物7から12が鎖終結剤としての安息香酸の0.1%以外には安定剤あるいは他の添加物をふくんでいない基礎的なポリカプロラクタムと混合され、7から11までのおのおのの組成物の5kgが基礎的なカプロラクタムのおのおのの50kgと混合され組成物の12はその5kgが基礎的なカプロラクタムの500kgと混合される。6個の混合物のおのおのから糸が融解紡糸および冷時引出しをされ、おのおのの糸は70デニール(=8テックス)の全量をもっており23のフィラメントから成り立っている。次に実施例1における同様の試験が行われその結果は表IIに示される。

表

II

使用された 安定剤	(a) 処理されない系				(b) 177℃で8時間 加熱された系		(c) フェデオ メーター中 で220時 間照射され た系
	混合比 濃縮物 基礎的 なポリカ プロラクタム	色	還元粘度 $I_{n\%rel}$ 0.2	引張強さ $g/デニール$	処理されない系に対す る変化		処理されない 系に対する変 化
					還元粘度	引張強さ	
7 酢酸銅	1:10	ピンク色	1.22	4.8	-22%	-26%	-31%
8 ヨウ化銅	1:10	明るい紫色	1.24	5.6	-5%	-4%	-16%
9 ヨウ化銅+ ヨードホルム	1:10	白 色	1.21	4.4	+1%	+2%	-15%
10 酢酸銅+ ヨードシクロ ペンタン	1:10	無 色	1.22	6.0	+3%	-4%	-17%
11 酢酸銅+ ヨードベンゼ ン	1:10	無 色	1.23	5.0	±0%	±0%	-16%
12 ヨウ化銅+ ヨードホルム	1:100	白 色	1.24	5.3	+2%	+2%	-16%

特許請求の範囲

1 ポリ(ω-アミノ カルボン酸)を製造する
場合、重合体-形成単量体のポリ縮合中にあるい
はそのまえに銅あるいは銅化合物より成る安定剤

がさらにヨウ素一置換脂肪族または脂環式炭化水
素も含有することを特徴とする安定剤を混合して
熱および光の退化効果に抵抗性をあたえる方法。